

AO

**Process to produce a protective layer on metallic pieces.**

Patent Number: EP0045416

Publication

date: 1982-02-10

Inventor(s): BATES ANTONY; COOK ROGER DR; BRENNER KARL DR; LESLIE GRAHAM DR; WARREN MICHAEL DR; DEMEL OTTO DR

Applicant(s):: GHT HOCHTEMPERATURREAK TECH (DE)

Requested

Patent: ☐ EP0045416

Application

Number: EP19810105603 19810716

Priority Number

(s): DE19803029488 19800802

IPC

Classification: C23C13/02

EC

Classification: C23C14/58

Equivalents:

☐ DE3029488

---

**Abstract**

---

1. A process for the production of a protective layer on workpieces made of a nickel alloy, characterised by the following process steps : a) a first step, in which an aluminium layer having a thickness of approximately 1  $\mu\text{m}$  is vapour-deposited onto the workpiece in vacuum ; b) a second step, in which the aluminium layer is diffused to a depth of approximately 10  $\mu\text{m}$  under an oxygen partial pressure of less than  $1 \times 10^{-6}$  bar and at a temperature of approximately 550 degrees C ; and c) a third step, in which the surface of the workpiece is oxidized in a helium atmosphere with an oxygen partial pressure of less than  $10 \times 10^{-20}$  bar, a hydrogen to water ratio greater than 10 : 1 and a temperature above 800 degrees C.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

AD

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 81105603.5

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 23 C 13/02

(22) Anmeldetag: 16.07.81

(30) Priorität: 02.08.80 DE 3029488

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.02.82 Patentblatt 82/6

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB LI SE

(71) Anmelder: GHT Gesellschaft für  
Hochtemperaturreaktor-Technik mbH  
Postfach  
D-5060 Bergisch-Gladbach 1(DE)

(72) Erfinder: Bates, Antony  
The Beeches Barrow Hill  
Bere-Regis Wareham BH20 7JB(GB)

(72) Erfinder: Cook, Roger, Dr.  
Sandy Croft 17 Sandy Lane  
Colehill Wimborn, BH21 2NE(GB)

(72) Erfinder: Brenner, Karl, Dr.  
106 Wedgewood Drive  
Poole BH14 8EX(GB)

(72) Erfinder: Leslie, Graham, Dr.  
52 Blandford RD.  
Corfe-Mullen Wilborn, BH21 3HO(GB)

(72) Erfinder: Warren, Michael, Dr.  
17 Egdon Glen  
Crossways Dorchester(GB)

(72) Erfinder: Demel, Otto, Dr.  
Lenaugasse 10  
A-1082 Wien(AT)

(74) Vertreter: Mehl, Ernst, Dipl.-Ing. et al,  
Postfach 22 01 76  
D-8000 München 22(DE)

(54) Verfahren zur Erzeugung einer Schutzschicht auf metallischen Werkstücken.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Schutzschicht auf metallischen Werkstücken. Dazu wird erfindungsgemäß das Werkstück im ersten Schritt mit einer dünnen Aluminiumschicht versehen, im zweiten Schritt wird die Aluminiumschicht in sauerstoffarmer Atmosphäre durch Wärmebehandlung eindiffundiert und im dritten Schritt wird die Oberfläche des Werkstückes bei hoher Temperatur oxydiert. Vorzugsweise beträgt die Aluminiumschicht beim ersten Schritt etwa 1 µm Dicke und wird im Vakuum aufgedampft. Werkstücke, die im Einsatz hohen Temperaturen in schwach oxydierter Atmosphäre ausgesetzt sind, können ohne den dritten Schritt des Verfahrens zum Einsatz kommen, da die Oxydation dann im Betrieb erfolgt.

G H T

VPA 80 P 8573 E

Gesellschaft für  
Hochtemperaturreaktor-Technik mbH  
D-5060 Bergisch Gladbach 1

Verfahren zur Erzeugung einer Schutzschicht auf  
metallischen Werkstücken

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der durch den Oberbegriff des ersten Anspruchs definierten Art. Es ist besonders geeignet für die Behandlung von Werkstücken, die in dem mit Helium betriebenen Kühlkreislauf eines Hochtemperaturkernreaktors eingesetzt werden sollen. Der Einsatz derartiger Reaktoren wird in Betracht gezogen u. a. für die Kohleveredelung, z. B. die Erzeugung von synthetischem Erdgas. Dies bringt es mit sich, daß in dem Kühlkreislauf mit dem Vorhandensein kleiner Verunreinigungen durch Methan und Wasserstoff gerechnet werden muß. Es hat sich gezeigt, daß die wegen ihrer an sich guten Warmfestigkeit vorgeschlagenen sogenannten Superlegierungen auf Nickelbasis bei den hohen Betriebstemperaturen von 800 bis 1000°C zur Aufkohlung und zu interkristalliner Korrosion neigen.

Es ist bekannt, Werkstücke, die bei hoher Temperatur einer korrosiven Atmosphäre ausgesetzt werden (z. B. die Schaufeln von Gasturbinen) durch das Aufbringen einer Schicht aus einem korrosionsbeständigen Material zu schützen. Ebenfalls bekannt ist die Eigenschaft des Aluminiums, in oxidierender Atmosphäre eine dichte, nach ihrer Ausbildung gegen weitere Oxidation hemmende Oxidschicht auszubilden. Aus der GB-PS 1 542 694 ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Grundmaterial auf Nickelbasis mit einer Schutzschicht aus Chrom, Aluminium,

Hafnium, Nickel und/oder Kobalt versehen wird. Trotz der für diese Schutzschicht in Anspruch genommenen besseren Haftfestigkeit auf dem Grundmaterial besteht insbesondere bei häufigen Temperaturwechseln die Gefahr des Abblätterns der Schutzschicht. An etwaigen, u. U. erst während des Betriebes auftretenden Fehlstellen der Schutzschicht ist das Grundmaterial nicht mehr gegen den Angriff der korrosiven Atmosphäre geschützt. Aus der DE-OS 28 36 745 ist ein Verfahren bekannt, bei dem zur Verringerung der Wasserstoffpermeabilität von Metalloberflächen vorgeschlagen wird, das Werkstück einer an sich bekannten Kalorisiertungsbehandlung zu unterziehen, durch die zwischen einer hauptsächlich aus Aluminiumoxid bestehenden Schutzschicht von etwa  $150\ \mu\text{m}$  Dicke und dem Grundmaterial eine etwa  $120\ \mu\text{m}$  dicke Diffusionsschicht gebildet wird, die eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit der Schutzschicht gewährleisten soll.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten auf metallischen Werkstücken, die hohen Temperaturen und auch Temperaturwechseln widerstehen, und das eine Aufkohlung und Korrosion des Grundmaterials verhindert und darüber hinaus eine Verringerung der Permeabilität des Werkstoffes für Wasserstoff und seine Isotope bewirkt. Die zu erzeugende Schutzschicht soll selbstheilend sein, d. h. sie soll sich bei örtlicher Zerstörung durch mechanische oder andere Einflüsse selbsttätig neu bilden. Diese Eigenschaft ist besonders wichtig für Bauteile komplizierter Form, z. B. für Wärmetauscher, bei denen das Auftragen einer Schutzschicht auf herkömmliche Art und Weise, z. B. durch einen Anstrich nur schwer möglich ist, wobei stets die

Gefahr des Auslassens einzelner Stellen der Oberfläche besteht.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt durch die im kennzeichnenden Teil des ersten Anspruchs angegebenen Verfahrensschritte . Die Zusammensetzung des so behandelten Werkstückes wird in der Oberflächenschicht geringfügig verändert, was ohne Einfluß auf seine sonstigen Eigenschaften bleibt. Bei hohen Temperaturen können aus dieser Diffusionsschicht Aluminiumionen an die Oberfläche wandern und dort durch Oxidation eine das Material schützende Schicht bilden, und zwar schneller, als Sauerstoff eindiffundieren und zu Oxidationserscheinungen in größerer Tiefe führen kann. Es hat sich gezeigt, daß dadurch gleichzeitig eine Aufkohlung des Werkstoffs an seiner Oberfläche weitgehend unterbunden wird.

Im zweiten Anspruch wird vorgeschlagen, kann man den dritten Verfahrensschritt an den Einsatzort des Werkstückes selbst verlegen. Es wird dadurch sichergestellt, daß die Schutzschicht sich über die gesamte Oberfläche des Werkstückes erstreckt ohne Rücksicht auf Fabrikationsfehler, Beschädigungen während der Montage usw.

Im dritten bis fünften Anspruch werden besondere Ausgestaltungen der Erfindung vorgeschlagen, mit denen der Materialaufwand für die Herstellung der Schutzschicht gegenüber dem bekannten Verfahren drastisch reduziert wird. Derartig dünne Schichten sind naturgemäß auch weniger empfindlich gegen plötzliche Temperaturwechsel als die bislang bekannten, um Größenordnungen dickeren Schichten.

Das nachfolgend aufgeführte Beispiel dient zur näheren Erläuterung der durch die Anmeldung des Verfahrens erzielten Vorteile.

Es wurde ein Grundmaterial mit folgender Zusammensetzung verwendet: (in Gewichts-%)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Mo	Co	Ti	Al
0,07	0,08	0,02	22,31	Rest	0,15	9,09	12,46	0,35	1,06

Dieses Material wurde 2000 Stunden lang bei 1000°C Helium mit den folgenden durchschnittlichen Verunreinigungen ausgesetzt (in  $\mu$  bar):

H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO
1,50	495,2	52,6	51,3

Dabei ergaben sich die folgenden Resultate, wobei Werkstücke aus dem gleichen Material den gleichen Bedingungen ausgesetzt wurden, die jedoch entweder völlig unbehandelt oder nur diffusionsgeglüht waren.

- 5 -

VPA 80 P 8573 E

Material	Oberfläche	Innere Oxidation	Ausscheidungsarme Zone	Aufkohlung
unbehandelt	bis in 15 $\mu m$ Tiefe unregelmäßige Karbide u. Oxide	feine Oxidation bis in 30 $\mu m$ Tiefe	bis in 55 $\mu m$ Tiefe	+ 0,371 % C
Al-beschichtet und Diffusionsglühung	etwa 1 $\mu m$ Dicke kontinuierliche geschlossene Oxidschicht	keine	keine	+ 0,007 % C
Nur Diffusionsglühung	bei etwa 8 $\mu m$ unregelmäßige Oxid- u. Karbidschicht	feine Oxidation bis in 80 $\mu m$ Tiefe	bis in 15 $\mu m$ Tiefe	+ 0,107 % C



Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer Schutzschicht auf metallischen Werkstücken mit folgenden M e r k - m a l e n :

- a) Einem ersten Schritt, in dem das Werkstück mit einer dünnen Aluminiumschicht versehen wird.
- b) Einem zweiten Schritt, in dem die Aluminiumschicht in sauerstoffarmer Atmosphäre durch Wärmebehandlung eindiffundiert wird.
- c) Einem dritten Schritt, in dem die Oberfläche des Werkstücks bei hoher Temperatur oxidiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 für Werkstücke, die im Einsatz hohen Temperaturen in schwach oxidierender Atmosphäre ausgesetzt sind mit folgendem M e r k - m a l :

- a) Der dritte Schritt erfolgt während und durch den Einsatz.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 mit folgendem M e r k m a l :

- a) Die Aluminiumschicht wird im ersten Schritt in etwa 1  $\mu$  m Dicke im Vakuum aufgedampft.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 mit folgendem

M e r k m a l :

- a) Die Aluminiumschicht diffundiert im zweiten Schritt bis zu einer Tiefe von etwa  $10\mu\text{m}$  ein.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche mit folgenden M e r k m a l e n :

- a) Das Werkstück besteht aus einer Nickellegierung.
- b) Der zweite Schritt erfolgt bei einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als  $1 \times 10^{-6}$  bar und einer Temperatur von etwa  $550^{\circ}\text{C}$ .
- c) Der dritte Schritt erfolgt in Heliumatmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als  $10 \times 10^{-20}$  bar, einem Verhältnis von Wasserstoff zu Wasser größer als 10 zu 1 und einer Temperatur über  $800^{\circ}\text{C}$



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0045416

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 5603

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	CA - A - 403 440 (BROWN, BOVERIE & CIE.) * Beispiel 3; Anspruch 1 *	1	C 23 C 13/02
	--		
	DE - B - 1 221 875 (NAT. RESEARCH CORP.) * Spalte 1, Zeilen 27-48 *	3,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int Cl.)
	--		
	FR - A - 2 100 817 (COCKERILL) * Anspruch 1 *	1,3	C 23 C
	--		
A	US - A - 3 305 384 (KENDERI) * Anspruch 1 *	1,3,4	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
	--		
	FR - A - 2 226 484 (GENERAL ELECTRIC) * Ansprüche 1b,c *	1,3-5	X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	--		
A	METAL PROGRESS, February 1979, Seiten 26-31 W.A. MCGILL et al.: "Aluminum diffused steels resist high temperatures in hydrocarbon environments" * Seite 27, linke Spalte, Absatz 2 - rechte Spalte, Absatz 3 *		
A	C.F. POWELL et al.: "Vapor deposition", 1966, John Wiley & Sons New York, U.S.A. Seite 531	./.	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	30-10-1981	RIES	

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	L. HOLLAND: "Vacuum deposition of thin films", 1970, pages 344,345 Chapman and Hall Ltd. London, G.B.  * Pages 344,345 *  --		
AD	<u>US - A - 3 993 454</u> (GIGGINS) & GB - A - 1 542 694		
AD	<u>DE - A - 2 836 745</u> (JAPAN ATOMIC ENERGIE RESEARCH INST.)  ----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 1)